

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 janvier 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/005210 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C 17/34
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/TR2003/002052

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/08290 3 juillet 2002 (03.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY,
Carinne [FR/FR]; 94, rue Broca, F-75013 Paris (FR).
HEITZ, Thibaut [FR/FR]; 87D, rue du Fort Saint Irénée,
F-69005 Lyon (FR). NADAUD, Nicolas [FR/FR]; 63,
avenue Pasteur, F-94250 Gentilly (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

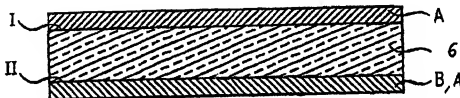
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COMPRISING ANTIGLARE COATING

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVÊTEMENT ANTIREFLET



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate (6) comprising on at least one of its surfaces an antiglare coating, in particular with normal incidence consisting of a stack (A) of thin films. The invention is characterized in that the stack successively comprises: one first film (1) of refractive index n_1 ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness e_1 ranging between 5 and 50 nm, a second film (2) of refractive index n_2 ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness e_2 ranging between 5 and 50 nm, a third film (3) of refractive index n_3 ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness e_3 ranging between 40 and 150 nm, a fourth film (4) of refractive index n_4 ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness e_4 ranging between 40 and 150 nm.

(57) Abrégé : Substrat transparent (6) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence normale fait d'un empilement (A) de couches minces, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement: un première couche (1) d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm, une seconde couche (2) d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm, une troisième couche (3) d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 50 et 150 nm, une quatrième couche (4) d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 comprise entre 40 et 150 nm.

WO 2004/005210 A2

5

SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET

10

L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, destiné à être incorporé dans un vitrage et muni, sur au moins une de ses
15 faces, d'un revêtement antireflet.

Un revêtement antireflet est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa
20 réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc son ratio lumière transmise/lumière réfléchie augmenter, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui. Lorsqu'on cherche à atteindre un effet antireflet maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

Il y a beaucoup d'applications à ce type de produit : il peut servir de
25 vitrage dans le bâtiment, ou de vitrage dans les meubles de vente, par exemple en tant que présentoir de magasin et verre bombé architectural, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même quand l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur. Il peut aussi servir de verre de
30 comptoir.

Des exemples de revêtements antireflets sont décrits dans les brevets EP 0 728 712 et WO97/43224.

La plupart des revêtements antireflets mis au point à ce jour ont été optimisés pour minimiser la réflexion lumineuse à incidence normale, sans prendre en compte l'aspect optique et l'esthétique du vitrage vu de façon oblique, la durabilité mécanique de l'empilement et la tenue du produit aux traitements thermiques. Il est ainsi connu qu'à incidence normale, on peut obtenir des valeurs de réflexion lumineuse R_L très faibles avec des empilements à quatre couches avec une alternance couche à haut indice / couche à bas indice / couche à haut indice / couche à bas indice. Les couches à haut indice sont généralement en TiO_2 qui présente effectivement un indice très élevé, d'environ 2,45 et les couches à bas indice sont le plus souvent en SiO_2 . Les épaisseurs optiques des couches (le produit de leur épaisseur géométrique par leur indice de réfraction) s'expriment successivement de la façon suivante : $(e_1 + e_2) < \lambda/4 - e_3 \geq \lambda/2 - e_4 = \lambda/4$, avec λ la longueur d'onde moyennée dans le domaine du visible autour de 500 nm et e_1 à e_4 les épaisseurs des quatre couches déposées successivement sur le substrat.

L'aspect en réflexion, notamment l'intensité de la réflexion lumineuse, n'est cependant pas satisfaisant dès que l'on s'éloigne un peu d'une vision perpendiculaire au vitrage. La résistance mécanique et la tenue thermomécanique de ce type d'empilements ne sont également pas satisfaisantes.

Des études ont été faites pour prendre en compte un angle de vision oblique, mais n'ont pas donné non plus pleinement satisfaction : on peut par exemple citer le brevet EP-0 515 847 qui propose un empilement deux couches du type $TiO_2 + SiO_2 / SiO_2$ ou à trois couches du type $TiO_2 + SiO_2 / TiO_2 / SiO_2$ déposées par sol-gel, mais qui n'est pas assez performant. Cette technique de dépôt présente également l'inconvénient de produire des empilements de faible résistance mécanique.

L'invention a alors pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus, en cherchant à mettre au point un revêtement antireflet qui garantisse à la fois une bonne esthétique du vitrage et ce quel que soit l'angle d'incidence, et notamment à 0° , une durabilité mécanique élevée et une bonne tenue aux traitements thermiques (recuit, trempe, bombage, pliage), et ceci sans compromettre la faisabilité économique et/ou industrielle de sa fabrication.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à effet antireflet à incidence normale, et se définissant de la façon suivante. Il comporte successivement :

- une première couche 1 à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,3 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
- une seconde couche 2 à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
- une troisième couche 3 à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,3, d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 40 et 150 nm,
- une quatrième couche 4 à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique e_4 comprise entre 40 et 150 nm, cet empilement étant d'une part, adapté pour garantir une bonne esthétique du substrat et ce quel que soit l'angle d'incidence et d'autre part, apte à subir des traitements thermiques.

Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste également la valeur indiquée pour la couche en question.

Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde, nitrure ou d'oxynitrure de métaux comme cela sera détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer à l'empilement antireflet également une fonction antistatique.

L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais s'applique aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

L'invention porte donc sur un empilement antireflet à au moins une séquence de quatre couches alternant couches à haut et bas indices de réfraction.

Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande de basse réflexion

lumineuse, présentant une teinte neutre en transmission et une bonne esthétique en réflexion, et ce quel que soit l'angle d'incidence sous lequel on observe le substrat ainsi revêtu.

La sélection de ces critères a été délicate, car les inventeurs ont pris en compte la faisabilité industrielle du produit ainsi que l'aspect en réflexion lumineuse à deux niveaux : à la fois en voulant minimiser la valeur de réflexion lumineuse R_L à incidence normale en elle-même, mais aussi en voulant obtenir pour la réflexion lumineuse oblique une colorimétrie satisfaisante, c'est-à-dire une couleur en réflexion dont la teinte et l'intensité étaient acceptables sur le plan esthétique, et ceci sans compromettre les propriétés de durabilité mécanique et de résistance aux traitements thermiques de l'empilement.

Les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au moins 3 ou 4% de la valeur de R_L dans le visible, et préférentiellement l'obtention de valeurs de b^* dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) négatives pour cette même réflexion lumineuse. Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur verte, bleue ou violette en réflexion (évitant l'aspect jaunâtre) qui est actuellement jugée esthétique dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine du bâtiment. Les inventeurs ont également obtenu que ces mêmes empilements présentent une résistance à l'abrasion telle que le flou provoqué par un test TABER ne dépasse pas 3% et une résistance aux traitements thermiques telle que le produit puisse être trempé ou bombé à des rayons de courbures supérieurs à 1 mètre et même dans certains cas pour des rayons de courbure de l'ordre de 10 cm.

On rappellera ci-après le principe de fonctionnement d'un appareil permettant de réaliser un test TABER.

Sur un échantillon positionné horizontalement sur un plateau tournant reposent 2 meules abrasives tarées à 250 g. Une charge d'appui supérieure(jusqu'à un total de 1 kg) peut être ajustée en fonction du test. Lors de la rotation de l'échantillon, les meules tournent en sens inverse sur une couronne de 30cm², et ceci 2 fois au cours de chaque rotation.

Le test de résistance à l'abrasion comprend trois étapes :

- une étape de nettoyage des meules
- l'abrasion de l'échantillon proprement dit

-une mesure de flou provoqué par cette abrasion

En ce qui concerne l'étape de nettoyage, elle consiste à positionner à la place de l'échantillon séquentiellement

- un abrasif (25 tours)
- un verre « float » nu (100 tours)

L'étape d'abrasion est réalisée sur un échantillon 10 cm x 10 cm

La mesure de flou est réalisée à l'aide d'un turbidimètre BYK Gardner XL-211. Avec cet appareil on mesure le flou sur l'empreinte laissée par la meule du test TABER lors de l'abrasion de la manière suivante :

$$\Delta H = (\text{Transmission totale de l'échantillon} / \text{Transmission diffusée par l'échantillon}) \times 100$$

Pour l'application visée dans la présente demande, on utilise les conditions opératoires suivantes : Meule CS 10 F, Charge 500 g, 650 tours

Les deux caractéristiques les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

→ Il a été découvert que contrairement au choix fait habituellement pour les couches à haut indice, il n'était pas nécessaire et il était même désavantageux, de choisir des matériaux à indice très élevé comme le TiO_2 . Il s'est avéré qu'il était plus judicieux au contraire d'utiliser pour ces couches des matériaux d'indice de réfraction plus modéré, notamment d'au plus 2,2. Cela va ainsi à l'encontre de l'enseignement connu sur les empilements antireflet en général. Il a ainsi été montré que des matériaux présentant des indices autour de 2,0 permettaient d'obtenir de bons antireflets qui présentent des propriétés optiques (réflexion lumineuse à 0°) comparables à celles obtenues avec des matériaux dont l'indice de réfraction est sensiblement voisin de 2.45 (TiO_2 par exemple).

→ Il a également été montré que l'utilisation de matériaux à indice plus modéré tels que SnO_2 , Si_3N_4 , $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$, TiZnO_x ou $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ permettait d'augmenter de façon significative les propriétés de résistance mécanique (résistance à l'abrasion, aux rayures, au nettoyage) et de résistance aux traitements thermiques (recuit, trempe, bombage) des empilements.

Les inventeurs ont ainsi exploité le fait qu'à incidence oblique, le spectre de basse réflexion s'élargissait, et que l'on pouvait ainsi se permettre d'utiliser les matériaux dont l'indice est autour de 2, comme l'oxyde d'étain SnO_2 , le

nitride de silicium Si_3N_4 , les oxydes mixtes étain-zinc $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$, les oxydes mixtes zinc-titane TiZnO_x ou silicium-titane $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. Par rapport au TiO_2 notamment, ces matériaux présentent, en plus de leurs meilleures propriétés mécaniques, l'avantage d'avoir des vitesses de dépôt bien plus élevées quand on utilise la technique de dépôt dite de pulvérisation cathodique. Dans cette gamme modérée d'indices, on a également un choix plus important de matériaux pouvant être déposés par pulvérisation cathodique, ce qui offre plus de souplesse dans la fabrication industrielle et plus de possibilités pour ajouter des fonctionnalités supplémentaires à l'empilement comme cela sera détaillé ci-dessous.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement selon l'invention, cet empilement étant dénommé A :

- n_1 et/ou n_3 sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
- n_2 et/ou n_4 sont compris entre 1,35 et 1,65.
- e_1 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
- e_2 est compris entre 5 et 50 nm, notamment inférieur ou égal à 35 nm ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm.
- e_3 est compris entre 40 et 120 nm et préférentiellement entre 45 et 80 nm.
- e_4 est compris entre 45 et 110 nm et préférentiellement entre 70 et 100 nm..

.Selon une variante de l'invention, on peut remplacer la première couche 1 à haut indice et la seconde couche 2 à bas indice par une couche unique 5 à indice de réfraction dit "intermédiaire" e_5 , notamment compris entre 1,65 et 1,80 et ayant de préférence une épaisseur optique $e_{\text{opt},5}$ comprise entre 50 et 140 nm (de préférence 85 à 120 nm). Dans les empilements antireflets conventionnels à trois couches, optimisés pour une vision perpendiculaire, cette épaisseur est plutôt au-dessus de 120 nm. Cette couche à indice intermédiaire a un effet optique similaire à celui d'une séquence couche à haut indice / couche à bas indice quand il s'agit de la première séquence, des deux couches les plus proches du substrat porteur de l'empilement. Elle présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est de préférence à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium, et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde

de zinc, l'oxyde de titane. Elle peut aussi être à base d'oxynitride ou oxycarbure de silicium et/ou à base d'oxynitride d'aluminium.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la troisième couche de l'empilement A, celles à haut indice, sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), les oxydes mixtes étain-zinc ($\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$), les oxydes mixtes zinc-titane (TiZnO_x) ou silicium-titane ($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$). Elles peuvent aussi être à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium (Si_3N_4) et/ou le nitrure d'aluminium (AlN). Tous ces matériaux peuvent être éventuellement dopés pour améliorer leur propriétés de résistance chimique et/ou mécanique et/ou électrique.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche de l'empilement A, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitride et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du SiO_2 pur (Un exemple en est donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de durabilité escomptée sans trop augmenter l'indice de réfraction de la couche.

Ainsi, les substrats incorporant de telles couches dans leur empilement peuvent subir sans dommage, des traitements thermiques comme un recuit, une trempe, un bombage ou même un pliage. Ces traitements thermiques ne doivent pas altérer les propriétés optiques et cette fonctionnalité est importante pour les vitrages pour comptoir de magasin, car il s'agit de vitrage devant subir des traitements thermiques à haute température, du type bombage, trempe, recuit, opération de feuilletage, où les verres doivent être chauffés à au moins 120°C (feuilletage) jusqu'à 500 à 700°C (bombage, trempe). Il devient alors décisif de pouvoir déposer les couches minces avant le traitement thermique sans que cela pose de problème (déposer des couches sur un verre bombé est délicat et coûteux, il est beaucoup plus simple sur le plan industriel de faire les dépôts avant tout traitement thermique).

Le bombage peut être avec un petit rayon de courbure (de l'ordre de 1 m), voire avec un très petit rayon de courbure (de l'ordre d'une dizaine de

centimètres), typiquement pour une application relevant des vitrines, comptoirs de magasins en particulier.

On remarquera que, par rapport aux empilements de l'art antérieur, l'empilement selon l'invention et tout particulièrement l'association $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ présente l'avantage d'être stable aux traitements thermiques, de permettre des bombages pour des petits rayons de courbure ($R=1$ m environ); de même l'association SiO_2 /oxydes mixtes étain-zinc ou silicium/titane garantit des bombages, voire des pliages pour très petits rayons de courbure ($R=10$ cm environ). En outre, ces deux associations, qui font l'objet de la présente invention, garantissent une durabilité mécanique et chimique accrues et dans tous les cas supérieure à celles obtenues avec un empilement comportant du TiO_2 . En effet, aucun empilement de l'art antérieur ne permettait d'obtenir à la fois des propriétés de durabilité mécanique et chimique élevées et une aptitude à subir des bombages et/ou des pliages sans présenter des défauts optiques majeurs.

On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement antireflet que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique. Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrure, car elle améliore la durabilité mécanique et chimique de l'empilement dans son ensemble.

Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées. Il peut tout particulièrement s'agir d'un bicouche du type $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$. L'avantage en est le suivant : le Si_3N_4 tend à se déposer un peu moins facilement, un peu plus lentement qu'un oxyde métallique classique comme SnO_2 , ZnO ou ZrO_2 par pulvérisation cathodique réactive. Pour la troisième couche notamment, qui est la plus épaisse et la plus importante pour protéger l'empilement des détériorations éventuelles résultant d'un traitement thermique, il peut être intéressant de doubler la couche de façon à mettre juste l'épaisseur suffisante de Si_3N_4 pour obtenir l'effet de protection vis-à-vis des traitements thermiques voulus, et à "compléter" optiquement la couche par du SnO_2 ou du ZnO .

Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement A selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut

être particulier, par exemple extra-clair du type "Diamant", ou clair du type "Planilux" ou teinté du type "Parsol", trois produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, ou encore être de type "TSA" ou "TSA ++" comme décrit dans le brevet EP 616 883. IL peut aussi s'agir de verres éventuellement teintés
5 comme décrit dans les brevets WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0 644 164 ou WO 96/28394. Il peut être filtrant vis-à-vis de rayonnements du type ultraviolet.

L'invention a également pour objet les vitrages incorporant les substrats munis de l'empilement A de couches définies plus haut. Le vitrage en question peut être "monolithique" c'est-à-dire composé d'un seul substrat revêtu de
10 l'empilement de couches sur une de ses faces. Sa face opposée peut être dépourvue de tout revêtement antireflet, en étant nue ou recouverte d'un autre revêtement B ayant une autre fonctionnalité. Il peut s'agir d'un revêtement à fonction anti-solaire (utilisant par exemple une ou plusieurs couches d'argent entourées de couches en diélectrique, ou des couches en nitrures comme TiN
15 ou ZrN ou en oxydes métalliques ou en acier ou en alliage Ni-Cr), à fonction bas-émissive (par exemple en oxyde de métal dopé comme SnO₂:F ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO ou une ou plusieurs couches d'argent), à fonction anti-statique (oxyde métallique dopé ou sous-stoechiométrique en oxygène), couche chauffante (oxyde métallique dopé, Cu, Ag par exemple) ou réseau de
20 fils chauffants (fils de cuivre ou bandes sérigraphiées à partir de pâte à l'argent conductrice), anti-buée (à l'aide d'une couche hydrophile), anti-pluie (à l'aide d'une couche hydrophobe, par exemple à base de polymère fluoré), anti-salissures (revêtement photocatalytique comprenant du TiO₂ au moins partiellement cristallisé sous forme anatase).

25 Ladite face opposée peut aussi être munie d'un empilement antireflet, pour maximiser l'effet antireflet recherché. Dans ce cas, soit il s'agit également d'un empilement antireflet répondant aux critères de la présente invention, soit il s'agit d'un autre type de revêtement antireflet.

30 Un autre vitrage intéressant incorporant un substrat revêtu selon l'invention a une structure feuilletée, qui associe deux substrats verriers à l'aide d'une ou plusieurs feuilles en matériau thermoplastique comme le polyvinylbutyral PVB.. Dans ce cas, l'un des deux substrats est muni, en face externe (opposée à l'assemblage du verre avec la feuille thermoplastique), de l'empilement antireflet selon l'invention. L'autre verre, en face externe

également, pouvant comme précédemment, être nu, revêtu de couches ayant une autre fonctionnalité, revêtu du même d'empilement antireflet ou d'un autre type (B) d'empilement antireflet, ou encore d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité comme dans le cas précédent (cet autre revêtement peut aussi
5 être disposé non pas sur une face opposée à l'assemblage, mais sur une des faces de l'un des substrats rigides qui se trouve tournée du côté de la feuille thermoplastique d'assemblage). On peut ainsi munir le vitrage feuilleté d'un réseau de fils chauffants, d'une couche chauffante ou d'un revêtement anti-solaire à l'"intérieur" du feuilleté.

10 L'invention comprend aussi les vitrages munis de l'empilement antireflet de l'invention et qui sont des vitrages multiples, c'est-à-dire utilisant au moins deux substrats séparés par une lame de gaz intermédiaire (double ou triple vitrage). Là encore, les autres faces du vitrage peuvent être également traitées antireflet ou présenter une autre fonctionnalité.

15 A noter que cette autre fonctionnalité peut aussi consister à disposer sur une même face l'empilement antireflet et l'empilement ayant une autre fonctionnalité (par exemple en surmontant l'antireflet d'une très fine couche de revêtement anti-salissures.), l'ajout de cette fonctionnalité supplémentaire ne se faisant pas bien entendu au détriment des propriétés optiques.

20 L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflet selon l'invention. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement les unes après les autres, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les
25 couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrure en présence d'azote. Pour faire du SiO_2 ou du Si_3N_4 , on peut partir d'une cible en silicium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

30 L'invention a également pour objet les applications de ces vitrages, dont la plupart ont déjà été évoquées : vitrine, présentoir, comptoir de magasin, vitrages pour le bâtiment, pour tout dispositif d'affichage comme les écrans d'ordinateur, la télévision, tout mobilier verrier, tout verre décoratif, les toits pour automobile. Ces vitrages peuvent être bombés/trepés après dépôt des couches.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

La figure 1 est un substrat muni sur une de ses deux faces d'un empilement antireflet à quatre couches selon l'invention

5 La figure 2 est un substrat muni sur chacune de ses faces d'un empilement antireflet à quatre couches selon l'invention,

Tous les exemples 1 à 4 concernent des empilements antireflets à quatre couches. Les couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive, en
10 atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en SiO₂ ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitrurante pour faire des nitrures, et dans une atmosphère mixte oxydante/nitrurante pour faire les oxynitrures. Les cibles en Si peuvent contenir un autre métal en faible quantité, notamment Zr, Al, notamment afin de les
15 rendre plus conductrices.

Pour les exemples 1 à 4, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

(6) : Verre

(1) : Si₃N₄ indice n1 = 2

(2) : SiO₂ indice n2 = 1,46

20 (3) : Si₃N₄ indice n3 = 2

(4) : SiO₂ indice n4 = 1,46

Exemple 1

25 Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces de
30 l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE 1 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| E_i | 35 nm | 19 nm | 50 nm | 90 nm |

- Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant du bâtiment, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de a^* , b^* sont respectivement 3 et -10, et la couleur en réflexion à 0° d'incidence est bleue.

Exemple 2

- Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

- Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE 2 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 18 nm | 28 nm | 102 nm | 90 nm |

- Cet exemple a pour but de minimiser au maximum la valeur de R_L du verre 6 suivant diverses incidences et pour lesquelles les valeurs de R_L sont préférentiellement inférieures à 1%. Cet empilement présente l'avantage d'offrir une absence de variation de la couleur en réflexion suivant l'angle d'incidence, pour ces mêmes valeurs d'incidence, les valeurs de a^* , b^* étant avec les caractéristiques précédentes résumées dans le tableau ci-après :

| Incidence | R_L | a^* | b^* | Couleur |
|------------|-------|-------|-------|---------|
| 0° | < 1 % | 13 | -31 | Bleu |
| 20° | < 1 % | 15 | -30 | Bleu |
| 40° | < 1 % | 14 | -19 | Bleu |

Exemple 3

- Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Ce verre est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

- Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE 3 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 26 nm | 25 nm | 76 nm | 90 nm |

- Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines ou meubles d'exposition ou de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de a^*, b^* sont respectivement 27 et -27, et la couleur en réflexion à 0° d'incidence est rouge violet. Cet empilement peut subir des traitements thermiques, il est trempable et bombable et il n'apparaît pas de défaut optique pour des rayons de courbure supérieurs à 1 m. Le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à $\Delta H = 6\%$.

Exemple 4

- Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

- Ce verre est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE 4 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 26 nm | 25 nm | 76 nm | 90 nm |

5

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines ou meubles d'exposition ou de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 %.

10

Cet empilement présente l'avantage d'offrir une absence de variation de la couleur (rouge violet) en réflexion suivant l'angle d'incidence, pour ces mêmes valeurs d'incidence, les valeurs de a^* , b^* étant avec les caractéristiques précédentes résumées dans le tableau ci-après :

15

| Incidence | R_L | a^* | b^* | Couleur |
|-----------|-------|-------|-------|--------------|
| 0° | < 1 % | 27 | -27 | Rouge violet |
| 20° | < 1 % | 24 | -18 | Rouge violet |
| 40° | 1.4 % | 14 | 1 | Rouge |

Cet empilement peut subir des traitements thermiques, il est trempable et bombable et il n'apparaît pas de défaut optique pour des rayons de courbure supérieurs à 1 m. Le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à $\Delta H = 6\%$.

20

Pour les empilements faisant l'objet des exemples 1 à 4, et à base de Si_3N_4 , leur résistance mécanique au test TABER est la suivante (selon méthode déjà explicitée) :

- 5 Résistance mécanique : ΔH (avant trempe) < 1 %
 ΔH (après trempe) < 1 %

- et leur résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on ne constate pas de défauts optiques, le flou mesuré après trempe est inférieur à
10 $\Delta H = 3\%$, et avantageusement inférieur à 1 %, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 100 cm, on ne constate là encore pas défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à $\Delta H = 6\%$.

15 EXEMPLE 5

Pour cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

- (6) : Verre
(1) : SnZn_2O_4 indice $n_1 = 2,05$
20 (2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$
(3) : SnZn_2O_4 indice $n_3 = 2,05$
(4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

- 25 Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

- Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces de
30 l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE 5 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,05 | 1,46 | 2,05 | 1,46 |
| e_i | 20 nm | 30 nm | 77 nm | 91 nm |

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines, meubles d'exposition de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de a^* , b^* sont respectivement 18 et -19, et la couleur en réflexion à 0° d'incidence est rouge, violet.

Pour l'empilement faisant l'objet de cet exemple 5, et à base de SnZn_2O_4 , la résistance mécanique au test TABER (selon méthode précédemment décrite) est la suivante :

Résistance mécanique : ΔH (avant trempe) de l'ordre de 3 à 4 %
 ΔH (après trempe) de l'ordre 1.5 à 2.5

et leur résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on ne constate pas défauts optiques, le flou mesuré après trempe est inférieur à $\Delta H = 3\%$, et avantageusement inférieur à 1 %, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 10 cm, on ne constate là encore pas défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à $\Delta H = 6\%$.

EXEMPLE 6

Pour cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

(6) : Verre

(1) : SiTiOx indice $n_1 = 2,00$

(2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$

(3) : SiTiOx indice $n_3 = 2,00$

(4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain
 5 Vitrage. Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

10

| EXEMPLE 6 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,00 | 1,46 | 2,00 | 1,46 |
| e_i | 21 nm | 28 nm | 78 nm | 93nm |

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant des vitrines et des meubles d'exposition de vente, pour laquelle la couleur en transmission est neutre (voisine du gris), la réflexion lumineuse est très
 15 sensiblement inférieure à 2 % et avantageusement inférieure à 1%, les valeurs de a^*, b^* sont respectivement 32 , -34, et la couleur en réflexion à 0° d'incidence est rouge violet.

Pour l'empilement faisant l'objet de cet exemple 6, à base de SiTiOx , la
 20 résistance mécanique au test TABER (suivant méthode précédemment décrite) est la suivante :

Résistance mécanique : ΔH (avant trempe) de l'ordre de 2 à 3 %

ΔH (après trempe) environ 2 %

25

et la résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on ne constate pas défauts optiques, le flou mesuré après trempe est inférieur à $\Delta H = 3\%$, et avantageusement inférieur à 1 %, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 10 cm, on ne constate là encore que peu de
 30 défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte courbure, est inférieur à $\Delta H = 6\%$.

Tous ces exemples (les 1 à 6) sont à comparer avec un empilement connu de l'art antérieur et qui présente les caractéristiques suivantes :

Pour cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

- 5 (6) : Verre
 (1) : TiO_2 indice $n_1 = 2,45$
 (2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$
 (3) : TiO_2 indice $n_3 = 2,45$
 (4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

10

Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE de l'art antérieur | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,45 | 1,46 | 2,45 | 1,46 |
| e_i | 30 nm | 30 nm | 100 nm | 100 nm |

15

La réflexion lumineuse est voisine de 0,85, les valeurs de a^*, b^* sont respectivement -5.9 , -1.6 .

20 Pour l'empilement faisant l'objet de cet exemple connu de l'art antérieur, à base de TiO_2 , la résistance mécanique au test TABER (selon méthode précédemment décrite) est la suivante :

Résistance mécanique : ΔH (avant trempe) 4.5 %

ΔH (après trempe) 5 %

25

et la résistance aux traitements thermiques : à la suite d'une trempe, on constate quelques défauts optiques, et à la suite d'un bombage dont le rayon de courbure est supérieur à 100 cm, on constate là encore de nombreux défauts optiques, le flou mesuré après bombage, dans la zone de plus forte
 30 courbure, est ΔH égal à 38 %.

On peut également comparer les exemples 1 à 6, à une variante de l'empilement dans lequel l'épaisseur de la quatrième couche a été portée à 70 nm.

5 Verre/SnZn₂O₄/SiO₂/SnZn₂O₄/SiO₂

| Variante de l'empilement A | Couche 1 | Couche 2 | Couche 3 | Couche 4 |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| ni | 2.05 | 1.46 | 2.05 | 1.46 |
| ei | 20 | 30 | 77 | 70 |

Optique : $R_L=4,2\%$ $a^*=6$ $b^*=26$

10 Résistance mécanique : ΔH (avant trempe)= 3-4% ; ΔH (après trempe)= 1.5-2.5%

Résistance aux traitements thermiques : trempe : pas de défauts, bombage pour $R \geq 10\text{cm}$: pas de défauts

15 On constate alors que la couleur n'est pas optimisée (elle tend vers le jaune, jaunâtre) et la réflexion lumineuse n'est pas améliorée.

REVENDECATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence normale fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement :
- une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
 - une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
 - une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 40 et 150 nm,
 - une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 comprise entre 40 et 120 nm, cet empilement étant d'une part, adapté pour garantir une bonne esthétique du substrat et ce quel que soit l'angle d'incidence et d'autre part, apte à subir des traitements thermiques.
2. Substrat (6) selon la revendication 1, caractérisé en ce que n_1 et/ou n_3 sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
3. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que n_2 et/ou n_4 sont compris entre 1,35 et 1,65.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que e_1 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que e_2 est compris entre 5 et 50 nm, notamment inférieur ou égal à 35 nm ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm.
6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que e_3 est compris entre 45 et 80 nm.
7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que e_4 est compris entre 45 et 110 nm et préférentiellement entre 70 et 100 nm.

8. Substrat (6), caractérisé en ce que la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire e_s compris entre 1,65 et 1,80, et ayant de préférence une épaisseur optique e_{opt5} comprise entre 50 et 140 nm, de préférence entre 85 et 120 nm.

9. Substrat (6) selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitride ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitride d'aluminium.

10. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc ($Sn_xZn_yO_z$), ou d'oxydes mixtes zinc-titane ($TiZnO_x$), ou à base d'oxyde mixte silicium/titane ($Si_xTi_yO_z$).

11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme SnO_2/Si_3N_4 ou Si_3N_4/SnO_2 .

12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitride et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit substrat est en verre, clair ou teinté dans la masse.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle normal d'incidence.

15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de

l'empilement de couches minces est telle que la valeur de b^* correspondante dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) est négative, selon un angle normal d'incidence.

16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice un oxyde mixte d'étain/zinc ou silicium titane, un nitrure de silicium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type bombage, trempe, recuit et qu'il présente une durabilité mécanique et chimique élevée.

17. Substrat selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'empilement antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice un nitrure de silicium de façon à ce qu'il présente une durabilité mécanique très élevée, telle que ΔH au test TABER soit inférieure à 3 %.

18. Substrat selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'empilement antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice un oxyde mixte d'étain/zinc ou silicium titane de façon à ce qu'il est apte à subir des traitements thermiques importants, notamment un bombage, pliage, de forte sévérité R pouvant atteindre 10 cm

19. Substrat (6) selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est muni sur une de ses faces de l'empilement de couche antireflet et sur son autre face soit d'aucun empilement antireflet, soit également d'un empilement de couches antireflet, soit d'un autre type de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant.

20. Substrat selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'autre type de revêtement antireflet est choisi parmi les revêtements suivants :

→ une seule couche à bas indice, inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment d'environ 1,35 - 1,48, notamment à base d'oxyde de silicium,

→ une seule couche dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur, notamment du type oxynitrure de silicium SiO_xN_y , avec x et y variant dans son épaisseur,

→ un empilement à deux couches, comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8, notamment en oxyde d'étain, oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de titane, nitrure de silicium ou d'aluminium, puis une

couche à bas indice, inférieur à 1,65, notamment en oxyde, oxynitride ou oxycarbure de silicium,

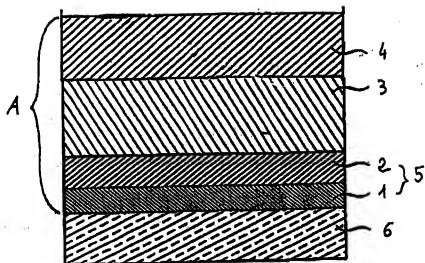
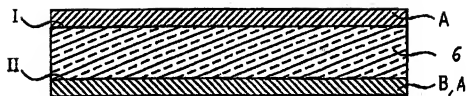
→ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,8 du type oxycarbure ou oxynitride de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice élevé supérieur à 1,9 du type SnO_2 , TiO_2 , une couche à bas indice, inférieur à 1,65 du type oxyde mixte Si-Al, oxyde de silicium.

→ un revêtement anti-salissures

21. Vitrage multiple, notamment double, ou à structure feuilletée, comportant au moins deux substrats selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que les deux substrats verriers (6, 6') sont associés à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage, de l'empilement antireflet et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet, soit également d'un empilement antireflet, soit d'un autre type de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, ledit revêtement ayant une autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

22. Procédé d'obtention du vitrage selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on dépose le ou les empilements antireflets par pulvérisation cathodique, et l'éventuel revêtement antireflet par une technique sol-gel, une technique de pyrolyse du type CVD, CVD plasma, par pulvérisation cathodique ou décharge couronne.

23. Application du vitrage selon la revendication 21 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier.

**Fig. 1****Fig. 2**

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 janvier 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/005210 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 17/34, G02B 1/11

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002052

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/08290 3 juillet 2002 (03.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY,
Caroline [FR/FR]; 94, rue Broca, F-75013 Paris (FR).
HEITZ, Thibaut [FR/FR]; 87D, rue du Fort Saint Irénée,
F-69005 Lyon (FR). NADAUD, Nicolas [FR/FR]; 63,
avenue Pasteur, F-94250 Gentilly (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, CA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

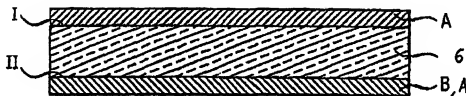
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 8 avril 2004

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COMPRISING ANTIGLARE COATING

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate (6) comprising on at least one of its surfaces an antiglare coating, in particular with normal incidence consisting of a stack (A) of thin films. The invention is characterized in that the stack successively comprises: one first film (1) of refractive index n_1 ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness e_1 ranging between 5 and 50 nm, a second film (2) of refractive index n_2 ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness e_2 ranging between 5 and 50 nm, a third film (3) of refractive index n_3 ranging between 1.8 and 2.2 and of geometric thickness e_3 ranging between 40 and 150 nm, a fourth film (4) of refractive index n_4 ranging between 1.35 and 1.65 and of geometric thickness e_4 ranging between 40 and 150 nm.

(57) Abrégé : Substrat transparent (6) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence normale fait d'un empilement (A) de couches minces, caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement: un première couche (1) d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm, une seconde couche (2) d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm, une troisième couche (3) d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 40 et 150 nm, une quatrième couche (4) d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 comprise entre 40 et 150 nm.



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/34 G02B1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | FR 2 800 998 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 18 May 2001 (2001-05-18) the whole document | 1-23 |
| X | FR 2 810 118 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 December 2001 (2001-12-14) the whole document | 1-23 |
| X | EP 0 911 302 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 April 1999 (1999-04-28) claims; examples | 1-23 |
| X | EP 0 728 712 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application examples | 1-23 |

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2003

Date of mailing of the international search report

12/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/02052

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 97 43224 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;BOIRE PHILIPPE (FR); ZAGDOUN GEORGES (FR)) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application claims; examples | 1-3 |

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| FR 2800998 | A | 18-05-2001 | FR | 2800998 A1 | 18-05-2001 |
| | | | CZ | 20021348 A3 | 17-07-2002 |
| | | | EP | 1206715 A1 | 22-05-2002 |
| | | | WO | 0137006 A1 | 25-05-2001 |
| FR 2810118 | A | 14-12-2001 | FR | 2810118 A1 | 14-12-2001 |
| | | | EP | 1297362 A1 | 02-04-2003 |
| | | | WO | 0194989 A1 | 13-12-2001 |
| | | | US | 2003175557 A1 | 18-09-2003 |
| EP 0911302 | A | 28-04-1999 | FR | 2730990 A1 | 30-08-1996 |
| | | | EP | 0911302 A2 | 28-04-1999 |
| | | | AT | 192125 T | 15-05-2000 |
| | | | CA | 2170192 A1 | 24-08-1996 |
| | | | DE | 69607878 D1 | 31-05-2000 |
| | | | DE | 69607878 T2 | 18-01-2001 |
| | | | EP | 0728712 A1 | 28-08-1996 |
| | | | ES | 2147903 T3 | 01-10-2000 |
| | | | FI | 960827 A | 24-08-1996 |
| | | | JP | 8337441 A | 24-12-1996 |
| | | | US | 6238781 B1 | 29-05-2001 |
| | | | US | 5891556 A | 06-04-1999 |
| | | | US | 6337124 B1 | 08-01-2002 |
| | | | US | 2001002295 A1 | 31-05-2001 |
| | | | US | 2002001724 A1 | 03-01-2002 |
| EP 0728712 | A | 28-08-1996 | FR | 2730990 A1 | 30-08-1996 |
| | | | AT | 192125 T | 15-05-2000 |
| | | | CA | 2170192 A1 | 24-08-1996 |
| | | | DE | 69607878 D1 | 31-05-2000 |
| | | | DE | 69607878 T2 | 18-01-2001 |
| | | | EP | 0728712 A1 | 28-08-1996 |
| | | | EP | 0911302 A2 | 28-04-1999 |
| | | | ES | 2147903 T3 | 01-10-2000 |
| | | | FI | 960827 A | 24-08-1996 |
| | | | JP | 8337441 A | 24-12-1996 |
| | | | US | 6238781 B1 | 29-05-2001 |
| | | | US | 5891556 A | 06-04-1999 |
| | | | US | 6337124 B1 | 08-01-2002 |
| | | | US | 2001002295 A1 | 31-05-2001 |
| | | | US | 2002001724 A1 | 03-01-2002 |
| WO 9743224 | A | 20-11-1997 | FR | 2748743 A1 | 21-11-1997 |
| | | | AT | 244690 T | 15-07-2003 |
| | | | BR | 9702221 A | 23-02-1999 |
| | | | CA | 2227031 A1 | 20-11-1997 |
| | | | CZ | 9800127 A3 | 17-06-1998 |
| | | | DE | 69723392 D1 | 14-08-2003 |
| | | | EP | 0839122 A1 | 06-05-1998 |
| | | | WO | 9743224 A1 | 20-11-1997 |
| | | | JP | 11509513 T | 24-08-1999 |
| | | | PL | 324499 A1 | 25-05-1998 |
| | | | US | 6068914 A | 30-05-2000 |

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/34 G02B1/11

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | FR 2 800 998 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 18 mai 2001 (2001-05-18) le document en entier | 1-23 |
| X | FR 2 810 118 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 décembre 2001 (2001-12-14) le document en entier | 1-23 |
| X | EP 0 911 302 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 avril 1999 (1999-04-28) revendications; exemples | 1-23 |
| X | EP 0 728 712 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 août 1996 (1996-08-28) cité dans la demande exemples | 1-23 |

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bonnef, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/02052

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X | <p>WO 97 43224 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;BOIRE PHILIPPE (FR); ZAGDOUN GEORGES (FR)) 20 novembre 1997 (1997-11-20) cité dans la demande revendications; exemples <u> </u></p> | 1-3 |

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| FR 2800998 | A | 18-05-2001 | FR 2800998 A1 | 18-05-2001 |
| | | | CZ 20021348 A3 | 17-07-2002 |
| | | | EP 1206715 A1 | 22-05-2002 |
| | | | WO 0137006 A1 | 25-05-2001 |
| FR 2810118 | A | 14-12-2001 | FR 2810118 A1 | 14-12-2001 |
| | | | EP 1297362 A1 | 02-04-2003 |
| | | | WO 0194989 A1 | 13-12-2001 |
| | | | US 2003175557 A1 | 18-09-2003 |
| EP 0911302 | A | 28-04-1999 | FR 2730990 A1 | 30-08-1996 |
| | | | EP 0911302 A2 | 28-04-1999 |
| | | | AT 192125 T | 15-05-2000 |
| | | | CA 2170192 A1 | 24-08-1996 |
| | | | DE 69607878 D1 | 31-05-2000 |
| | | | DE 69607878 T2 | 18-01-2001 |
| | | | EP 0728712 A1 | 28-08-1996 |
| | | | ES 2147903 T3 | 01-10-2000 |
| | | | FI 960827 A | 24-08-1996 |
| | | | JP 8337441 A | 24-12-1996 |
| | | | US 6238781 B1 | 29-05-2001 |
| | | | US 5891556 A | 06-04-1999 |
| | | | US 6337124 B1 | 08-01-2002 |
| | | | US 2001002295 A1 | 31-05-2001 |
| | | | US 2002001724 A1 | 03-01-2002 |
| EP 0728712 | A | 28-08-1996 | FR 2730990 A1 | 30-08-1996 |
| | | | AT 192125 T | 15-05-2000 |
| | | | CA 2170192 A1 | 24-08-1996 |
| | | | DE 69607878 D1 | 31-05-2000 |
| | | | DE 69607878 T2 | 18-01-2001 |
| | | | EP 0728712 A1 | 28-08-1996 |
| | | | EP 0911302 A2 | 28-04-1999 |
| | | | ES 2147903 T3 | 01-10-2000 |
| | | | FI 960827 A | 24-08-1996 |
| | | | JP 8337441 A | 24-12-1996 |
| | | | US 6238781 B1 | 29-05-2001 |
| | | | US 5891556 A | 06-04-1999 |
| | | | US 6337124 B1 | 08-01-2002 |
| | | | US 2001002295 A1 | 31-05-2001 |
| | | | US 2002001724 A1 | 03-01-2002 |
| WO 9743224 | A | 20-11-1997 | FR 2748743 A1 | 21-11-1997 |
| | | | AT 244690 T | 15-07-2003 |
| | | | BR 9702221 A | 23-02-1999 |
| | | | CA 2227031 A1 | 20-11-1997 |
| | | | CZ 9800127 A3 | 17-06-1998 |
| | | | DE 69723392 D1 | 14-08-2003 |
| | | | EP 0839122 A1 | 06-05-1998 |
| | | | WO 9743224 A1 | 20-11-1997 |
| | | | JP 11509513 T | 24-08-1999 |
| | | | PL 324499 A1 | 25-05-1998 |
| | | | US 6068914 A | 30-05-2000 |